

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent application publication (JP-B) number: 07-101318

(44) Date of publication of application publication: 01.11.1995

(51)Int.CI.

G03G 9/08

(21)Application number : 61-192862

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.08.1986

(72)Inventor : MISAWA AKIRA
HISAMATSU KAZUO
HAGIWARA KAZUO
HATA MASAAKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance fixability, spreadability, and offset resistance of a toner by using the toner composed essentially of a specified linear polyurethane-modified polyester.

CONSTITUTION: The toner composition is composed essentially of the linear polyurethane-modified polyester (C) obtained by reacting the linear polyester (A) with diisocyanate (B), and it has a glass transition point of 40W80° C and an acid value of ≤5. The polyester to be used as said component A is the polycondensation product of dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, and diol, such as diethylene glycol, and it has a number average molecular weight of 1,000W20,000, and an acid value of ≤5, and substantially it has hydroxyl groups on the terminal. The component (C) is obtained by reacting 0.3W0.95mol of the component (B), such as diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, with 1mol of the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-101318

(24) (44)公告日 平成7年(1995)11月1日

(51)Int.Cl.
G 0 3 G 9/087

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 3 1

発明の歴1(全8頁)

(21)出願番号 特願昭61-192862
(22)出願日 昭和61年(1986)8月20日
(65)公開番号 特開昭63-49768
(43)公開日 昭和63年(1988)3月2日

(71)出願人 99999999
三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(72)発明者 三沢 晃
神奈川県鎌倉市大船3丁目12番9号
(72)発明者 久松 和男
神奈川県中郡大磯町高麗2-11-45
(72)発明者 萩原 和雄
神奈川県横須賀市浦賀町5丁目42番地99
(72)発明者 秦 正昭
神奈川県藤沢市下土棚1964-5

審査官 普野 芳男

(56)参考文献 特開 昭60-263950 (J P, A)
特開 昭60-98444 (J P, A)

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸とジオールより成り、数平均分子量が1000~20000で、酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基より成る線状ポリエステル樹脂(A)1モル当たり、0.3~0.95モルのジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)で、かつ当該樹脂(C)のガラス転移温度が40~80°Cで酸価が5以下であるものを主成分とする事を特徴とする電子写真用トナー組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真用トナー組成物に関する。

(従来の技術)

近年、電子写真においては、複写情報の増大、及び多様化に伴い、原稿のカラー化に対応してフルカラー電子写

2

真への展開が重要な課題となって来ている。

また、複写作業の効率化を計る目的で、高速複写を達成する事が重要な課題である。

フルカラー電子写真法の確立及び高速複写の達成には複写機構を含めた複写機の設計に負うところも少なくないが、これだけでは問題は解決しない。即ち、使用する現像材料、特にトナーの性質に大きく依存する。

しかしながら、従来のトナーでは高速フルカラー電子写真用としては必ずしも満足なものが得られていないのが現状である。

この理由として、フルカラー電子写真法は例えば電子写真学会誌1,31~58(1986)に記載されている様に、基本的には単色カラーの延長線上とも言うべき単色の重ね合わせによる色混合を主体としたものである為、複雑な混合色になればなる程トナー層の厚みが増し、定着された

後の画像において色及び濃淡によりトナー層の厚みが大きく変化して、平滑で色再現性の良い画像を得る事ができない事が挙げられる。

この様な問題点は使用するトナーの熱定着特性に大きく依存するもので有りながら、従来議論されて来た様な最低定着温度、定着強度等の概念のみでは解決する事は不可能である。

すなわち、平滑で色再現性の良いフルカラー画像を得ようとすれば、熱定着時におけるトナーの延展性並びに複写用紙への浸透性が良好である事が不可欠であり、従来のスチレン主体のバインダーを主成分とするトナー並びに部分的に架橋構造を有するポリエステル主体のバインダーを主成分とするトナーではこれを達成し得なかった事が大きな理由となっている。

これを解決する手段として低分子量、低軟化点のバインダー、例えば低分子量、低軟化点のスチレン系バインダーまたは比較的低分子量のポリエステルを用いて延展性の高いトナーを得ようとすれば、軟化点及びガラス転移点が低い為保存性が著しく悪化し、しかも良好な平滑性及び色再現性を得る様な高温定着温度においては、耐オフセット性が著しく低下し、画像の乱れが生じ、実用上大きな問題がある。

また、部分的に架橋されたポリエステル主体のバインダーは定着可能温度域が広く、高速複写には好適な材料であるが、バインダー樹脂中のゲル化構造部分はいわゆるゴム弾性的挙動を示し、熱定着時における延展性及び紙への浸透性が著しく悪く、得られる画像は平滑性に乏しいものである上、3価以上のカルボン酸を用いて架橋されたポリエステル樹脂バインダーを含むトナーは、末端カルボキシル基濃度が高いため、耐湿性に劣り、高湿時の水分の影響によりトナーの帶電量の低下並びに画像品質の低下をひき起こし実用上問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上述の如き問題点を解決した熱定着性トナーを提供するためになされたものである。

本発明の目的は、定着性が良好でかつトナーの延展性が良く、定着後の画像が平滑であり、さらに耐オフセット性の良好な熱定着用トナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、実用上トナーに要求される種々の性能、すなわち保存性に優れ、耐塩ビ可塑性に優れ、かつ長期連続使用時並びに高温高湿度条件においても安定した画像が得られる事を満足する熱定着用トナーを提供するものである。

すなわち、使用されるバインダー樹脂の種類、骨格及び分子量範囲並びに熱的特性、機械的特性等を考慮し、通常の単色トナーとしてはもちろんの事、フルカラー用トナーとして実用上好適であり、なおかつ高速複写性等の性能を有するトナーを実現させたものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、これ等の課題を解決するために鋭意検討

した結果、線状ポリエステル樹脂(A)にジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を主成分とするトナーが定着性が良く、なおかつ定着時におけるトナーの延展性が良好であり、得られる画像が平滑で色再現性が良好であり、耐オフセット性が良好である事を見出し、同時に当該樹脂を主成分とするトナーの保存性、耐塩ビ可塑剤性が良好でさらに長期連続使用時における画像の安定性並びに高温高湿時の画像品質が良好である事を見出し本発明を完成了。

即ち、本発明はジカルボン酸とジオールより成り、数平均分子量が1000～20000で酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基より成る線状ポリエステル樹脂(A)1モル当たり、0.3～0.95モルのジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)で、かつ当該樹脂(C)のガラス転移温度が40～80°Cで酸価が5以下であるものを主成分とする事を特徴とする電子写真用トナー組成物に関するものである。

本発明に言う線状ポリエステル樹脂(A)とは、2価カルボン酸とジオールの重縮合によって得られるものである。ここで言うジカルボン酸としては、例えばマロン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコニ酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸並びにこれらの低級アルキルエステル及び酸ハロゲン化物等を例示する事ができる。

また、ここで言うジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブロビレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAブロビレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を例示する事ができる。

重縮合の方法としては、通常、公知の高温重縮合、溶液重縮合、界面重縮合等が用いられる。

ジカルボン酸とジオールの使用割合は通常、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で0.8～1.4が一般的である。

また当該ポリエステル樹脂(A)の分子量は、数平均分子量で1000～20000である事が好ましく、特に2000～10000が好ましい。(A)の数平均分子量が1000未満ではウレタン変性樹脂(C)の耐オフセット性が低下して好ましくなく、20000を越えるとウレタン変性樹脂(C)の定着性及び得られる画像の平滑性が低下して好ましくな

い。

また本発明に言うジイソシアネート（B）としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等を例示する事ができる。

ジイソシアネート（B）の通常用いられる範囲はポリエステル樹脂（A）1モル当たり0.3~0.95モルであり、特に0.5~0.9モルが好ましい。ジイソシアネート（B）が0.3モル未満では耐オフセット性及び耐塩ビ可塑剤性が低下して好ましくなく、0.95モルを越えると定着して得られる画像の平滑性が低下して好ましくない。

また、線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（C）のガラス転移温度は40~80°Cである事が好ましく特に50~70°Cである事が好ましい。ガラス転移温度が40°C未満では耐ブロッキング性が低下して好ましくなく、80°Cを越えると最低定着温度が高く、しかも画像平滑性が低下して好ましくない。

さらに、線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（C）の酸価は5以下である事が好ましく、5を越えると高温高湿時の現像においてトナーの帶電量の減少が大きいため、バックグラウンド濃度が上昇し鮮明な画像が得られなく好ましくない。

またポリエステル樹脂として3価カルボン酸またはトリオール等の成分を用いて得られたウレタン架橋ポリエステル樹脂では、定着可能温度範囲は、本発明の線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（C）を用いた場合よりやや最低定着温度が高く、範囲は狭いもののこの点に関しては大きな問題は生じなかったが、定着して得られる画像は一般に平滑性に乏しく、重ね合わせ複写には供し得ない様なトナーの延展性の劣悪なものであった。

同様な事が線状ポリエステル樹脂（A）に多官能イソシアネートを反応させて得られるウレタン架橋ポリエステル樹脂においても認められ、いずれの場合もバインダー樹脂中にゲル構造を含む事が良好な延展性または画像の平滑性を達成し得ない原因と考えられる。

多価カルボン酸、多価アルコールまたは多官能イソシアネートをごく少量用いて得られるゲル構造を有しない程度の分岐型ウレタン変性ポリエステルについては、程度は低いものの画像の平滑性が不充分で、本発明の目的を充分に達成し得るものではなかった。

線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（C）は例えば以下のような方法で得ることができる。即ち、線状ポリエステル樹脂（A）単独、好ましくは線状ポリエステル樹脂（A）を含む溶液に、ジイソシアネート（B）を温度50~120°Cにおいて一括または分割して投入し、数時間反応を続け、反応が完結した段階で不要な溶剤、水分、残存モノマー及び熱劣化物等による臭気等を除去するため

の高温高真空で処理すれば良い。ここで、線状ポリエステル樹脂（A）単独にジイソシアネート（B）を溶融状態で反応させる方法は反応の制御及び得られるウレタン変性樹脂（C）の状態が安定して画一的なものが得られ難く、有利ではない。

本発明の電子写真用トナー組成物を得る最も一般的な方法としては、例えば上記線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（C）を0.5~5mmの粒径に粉碎したものと、任意の着色剤、更に必要であれば本発明の効果を低下させない程度に、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、マレイン化ロジン、石油樹脂、着色剤及び少量の荷電調製剤並びにワックスを加えてヘンシェルミキサー等で混合した後、ニーダー等で温度100~150°Cで溶融混練し得られる塊を粉碎、分级して粒径5~20μmの粒子として得る方法が挙げられる。

このようにして得られた電子写真用トナー組成物は、低熱量且つ高速複写で鮮明な画像を与え、多層重ね合わせて複写時にも充分な画像の平滑性を有し、かつ長期使用時並びに高温高湿度時の複写においても良好な画像品質を維持する事ができ、さらにトナーの保存性、耐衝撃性及び粉体流動性に優れ、フルカラー並びに単色高速複写用として極めて優れたものである。

（実施例）

次に本発明の線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（C）製造例を示すとともに、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

なお、以後「部」は特にことわらない限り重量部を表す。

製造例Ⅰ~XIV

514口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、及び攪拌装置を附し、表1に示したジカルボン酸及びジオールを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら内温240°Cで脱水重縮合を行って表1に示した性質のポリエステル樹脂（A）を得た。その後、内温を140°Cまで冷却した後、表1に示した重量部のキシレンを投入して、ポリエステル樹脂（A）のキシレン溶液を得た。

このポリエステル樹脂（A）のキシレン溶液中の固体分100重量部に対して、表1に示した重量部のジイソシアネートを加えて4時間反応させ、溶液粘度が経時的に変化しなくなった事を確認した後、フラスコに真空脱溶剤装置を附し、高温減圧下にキシレンを留去して、表1に示した性質を有するウレタン変性ポリエステル樹脂Ⅰ~XIVを得た。

比較製造例i~viii

製造例Ⅰ~XIVと同様の方法で、表2に示したジカルボン酸とジオールを重縮合した後、表2に示したジイソシアネートを用いて同表の性質を有するウレタン変性ポリエステル樹脂i~viiiを得た。

比較製造例ix~xiv

表3に示したジカルボン酸、ジオール及び多価カルボン酸、多価アルコールを重縮合して得られる固体樹脂をカッターミルにて0.5~5mmに粉碎した後表3に示した多価イソシアネートと乾燥窒素気流下にヘンシェルミキサー*

*で混合し、得られた混合物をただちに2軸混練機を用いて、180°Cで溶融混練して、表3に示した性質を有するウレタン架橋ポリエステル樹脂ix~xivを得た。

表1 製 造 例 I ~ XIV

	樹脂No	I	II	III	IV	V	VI	VII
ポリエステル樹脂(A)	KB300 K (部) ¹⁾	76.1	69.5	51.6	51.6	51.6	51.6	51.6
	DEG (部) ²⁾	—	5.3	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9
	イソフタル酸 (部)	30.6	32.2	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
	OH/COOH ³⁾	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水量 (部)	6.7	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	キシレン (部)	100	100	100	100	100	100	100
	酸価 ⁴⁾	0.8	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Mn ⁵⁾	1100	2000	3000	3000	3000	3000	3000
ウレタン変性樹脂(C)	MDI (部) ⁶⁾	15.9	8.8	2.5	4.2	5.8	7.5	7.9
	(B)/(A) ⁷⁾	0.7	0.7	0.3	0.5	0.7	0.9	0.95
	Mn	4000	7000	4000	6000	10000	13000	15000
	Mw ⁸⁾	3.5万	8万	2万	5万	10万	20万	24万
	Tg (°C) ⁹⁾	57	58	57	58	59	60	60
	酸価	0.8	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

	樹脂No	VII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
ポリエステル樹脂(A)	KB300 K (部) ¹⁾	49.5	48.6	76.1	68.1	44.6	26.4	51.6
	DEG (部) ²⁾	15.0	14.7	—	5.2	20.2	32.0	15.9
	イソフタル酸 (部)	45.5	46.9	30.6	34.2	44.9	53.1	41.5
	OH/COOH ³⁾	1.05	1.00	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水量 (部)	10.0	10.2	6.7	7.4	9.7	11.5	8.8
	キシレン (部)	100	100	100	100	100	100	100.2
	酸価 ⁴⁾	1.3	1.5	1.2	1.0	0.8	0.3	4.5
	Mn ⁵⁾	9000	19000	2900	2800	3000	3100	2700
ウレタン変性樹脂(C)	MDI (部) ⁶⁾	1.9	0.4	6.0	6.2	5.8	5.6	7.6
	(B)/(A) ⁷⁾	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	Mn	25000	50000	10000	9000	10000	11000	9000
	Mw ⁸⁾	30万	50万	10万	9万	10万	11万	10万
	Tg (°C) ⁹⁾	60	63	78	68	52	43	57
	酸価	1.3	1.5	1.2	1.0	0.8	0.3	4.5

表1 比較製造例 i ~ x iv

	樹脂No	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii
ポリエスチル樹脂(A)	KB300 K (部)	80.7	48.6	51.6	51.6	14.6	76.1	51.6	51.6
	DEG (部)	—	14.7	15.9	15.9	39.6	—	15.9	15.9
	イソフタル酸(部)	24.3	46.9	41.5	41.5	58.5	30.6	41.5	41.5
	OH/COOH	1.6	1.00	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水量 (部)	5.0	10.2	9.0	9.0	12.7	6.7	8.5	8.0
	キシレン (部)	101	100	100	100	100	100	100.5	101
	酸価	4.0	0.2	0.9	0.9	0.5	1.2	6.0	10.2
	Mn	850	24000	3000	3000	2700	2900	2500	2200
ウレタン変性樹脂(C)	MDI (部)	21	0.7	1.7	8.4	6.5	7.8	7.0	8.0
	(B)/(A)	0.7	0.7	0.2	1.0	0.7	0.9	0.7	0.7
	Mn	2500	8万	3750	ゲル化	9000	12000	8000	7000
	Mw	18000	80万	1万		9万	18万	6万	5万
	Tg (°C)	57	68	60		35	85	62	61
	酸価	40	0.2	0.9		0.5	1.2	6.0	10.0

表3 比較製造例 ix ~ x iv

樹脂No	ix	x	xi	xii	x iii	x iv
KB300 K (部)	43.2	43.2	48.3	48.3	44.3	44.3
DEG (部)	13.1	13.1	14.6	14.6	13.4	13.4
グリセリン (部)	1.4	1.4	—	—	2.6	2.6
テレフタル酸 (部)	18.8	18.8	16.4	16.4	19.8	19.8
イソフタル酸 (部)	18.8	18.8	16.4	16.4	19.8	19.8
無水トリメリット酸 (部)	4.8	4.8	4.5	4.5	—	—
OH/COOH	1.04	1.04	1.21	1.21	1.26	1.26
脱水量(部)	9.5	9.5	8.3	8.3	8.6	8.6
MDI (部)	5.7	—	5.7	—	5.7	—
GP-S-01 (部) ¹⁰⁾	—	14	—	14	—	14
Tg (°C)	61	64	62	63	59	60

実施例及び比較例

製造例 I ~ XIV 及び比較製造例 i ~ x iv によって得られた
固形樹脂を粉碎後、表 4 及び表 5 に示した比率で着色剤

と共にヘンシェルミキサーにて混合し、2軸押出し機にて150°Cで30分間混練後、カッターミルにて粗粉碎して粒径約0.8mmのトナー粗粒子を得た。

この粗粒子をジェット粉碎機で微粉碎し、次いで気流分級機にて分級して粒径5~20μm (5μm以下1重量%、20μm以上2重量%を含む平均粒径約10μmの粒子) のトナー粒子を得た。

このトナー粒子の保存性を表4及び表5に示した。

30 次にこのトナー粒子5重量部とフェライトキャリア (145~350メッシュ、日本鉄粉(株)製F-150) 95重量部とを混合し現像剤とした。

OPC感光体を備えた磁気ブラシ法複写機を使用して、このトナーの定着性、オフセット性、画像特性、並びに重ねコピーをした際の画像平滑性、高温高湿時における画像特性を調べた結果を表4及び表5に示した。

表4 実施例 1 ~ 15

(6)

表5 比較例 1 ~ 16

実施例No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
樹脂No	i	ii	iii	v	vii	viii	ix	x	xii	xiii	xiv	xvii	xviii	xix	x	xii
樹脂重量 (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック(部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
アイゼンスピロンレットBCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5
ニグロランベースEX	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
保存性	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
最低定着温度 (°C)	105	220	110	105	170	115	115	140	135	145	140	130	130	115	135	130
オフセット開始温度 (°C)	170	270 <	140	240	260	240	230	240	240	220	220	235	230	235	235	235
かぶり	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	やや有	やや有	やや有	無し	無し	無し	無し	無し
画像濃度	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
平滑性 ¹⁰⁾	◎	×	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ロングラン画像安定性	かぶり	かぶり	かぶり	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし									
高湿時かぶり	無し	無し	無し	無し	無し	無し	やや有	多い	多い	多い	多い	無し	無し	やや有	多い	多い
高湿時画像濃度	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
耐塩ビ可塑剤性	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

以上の表中の注は以下のとおりである。

注1) ピスフェノールAプロピレンオキサイド付加

物、三井東圧化学(株)製

50 2) ジエチレングリコール

- 3) 原料中のカルボキシ基モル当量に対する水酸基のモル当量の比
- 4) JIS K-5400による
- 5) 数平均分子量（標準ポリスチレンをスタンダードとしてGPCにより算出した値）
- 6) ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート
- 7) 数平均分子量より算出したポリエステル樹脂（A）のモル数に対するジイソシアネート（B）のモル数の比
- 8) 重量平均分子量（標準ポリスチレンをスタンダードとしてGPCにより算出した値）
- 9) ガラス転移温度（DSCにより求めた値）
- 10) トリレンジイソシアネート3モルのグリセリン1モルに対する付加物（三菱化成工業（株）製）
- 11) MA-100（三菱化成工業（株）製）
- 12) C.I.ソルベントレッド83（保土ヶ谷化学（株）製）
- 13) C.I.ソルベントブラック7（オリエント化学（株）製）
- 14) 50°Cにて24時間放置した後のトナー粒子の凝集状態を以下の様に判定した。

◎；まったく凝集していない。

○；わずかに凝集しているが容器を軽く振ると簡単にほぐれ、実用上問題はない。

△；ほぐれない凝集物が一部存在する。

×；完全に団塊化している。

- 15) 1cm×1cm角のベタ黒部をテーパー摩擦試験機にて、摩擦試験を行った後付着残存しているトナーの重量%が90%以上を示す必要な、最低の定着ロール表面温度。
- 16) 定着ロールに溶融トナーが付着し、再度複写紙に定着されるという、所謂オフセット現象を起こし始める最低の定着ロール表面温度。
- 17) バックグランドの白地に付着したトナーの量を目視にて判定した。
- 18) ベタ黒部の黒色度を目視にて判定した。
- 19) 同一の画像を1～4回重ね複写した際の段階的に

変化するトナー層厚みの差異の程度を目視にて判定した。

◎；平滑性が非常に良い。

○；平滑性が良い。

△；実用上問題が無い程度の平滑性である。

×；全く平滑性に乏しい。

- 20) 5万枚連続複写した後の画像を50枚目の画像と比較して画像欠陥を目視にて判定した。
- 21) 30°C、85%相対湿度にて72時間放置した後、複写試験を行い、注17)と同様の試験を行った。
- 22) 注21)と同様の条件で注18)と同様の試験を行った。
- 23) 5cm×5cmのベタ黒部上に塩ビフィルムを重ね合わせ、50°Cにて24時間50g/cm²の荷重をかけて放置した後、室温でフィルムを剥離する。この際のトナーの塩ビフィルムへの移行状態を目視にて判定した。

◎；染料及びトナーの移行がまったく認められない。

○；染料のみが移行している。

△；トナーの部が移行している。

×；トナーの大部分が移行している。

（発明の効果）

本発明の方法によれば、従来技術では達成できなかった定着性が良く、なおかつ定着時におけるトナーの延展性が良好であり、得られる画像が平滑でかつ耐オフセット性及び保存性、耐塩ビ可塑剤性に優れ、かつ長期連続使用時並びに高温高湿度条件においても安定した画像を与える事のできる電子写真用トナー組成物について、実用上満足な程度に達成される。

これは従来技術では永年の課題であった事を、ジカルボン酸とジオールにより成り、数平均分子量が1000～2000で酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基より成る線状ポリエステル樹脂（A）1モル当たり、0.3～0.95モルのジイソシアネート（B）を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂（c）で、かつ当該樹脂（c）のガラス転移温度が40～80°Cで酸価が5以下であるものを主成分とする事を特徴とする電子写真用トナー組成物を採用する事により達成したものである。